



TITLE:

Development of Forensic Identification Method with X-Ray Absorption Fine Structure Analysis(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Funatsuki, Atsushi

CITATION:

Funatsuki, Atsushi. Development of Forensic Identification Method with X-Ray Absorption Fine Structure Analysis. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-11-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20761>

RIGHT:

1) A. Funatsuki, M. Takaoka, K. Shiota, D. Kokubu, Y. Suzuki, Chem. Let., 2014, 43, pp.357-359. 2) A. Funatsuki, M. Takaoka, K. Shiota, D. Kokubu, Y. Suzuki, Anal. Sci., 2016, 32, pp.207-213. 3) A. Funatsuki, K. Shiota, M. Takaoka, Y. Tamenori, Forensic Science International, 2015, 250, pp.53-56. 4) A. Funatsuki, M. Takaoka, D. Kokubu, K. Oshita, N. Takeda, Bunsekikagaku, 2010, 59, pp.801-810. 5) A. Funatsuki, M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda, Anal. Sci., 2012, 28, pp.481-490. 6) A. Funatsuki, S. Yamaguchi, K. Shiota, M. Takaoka, J. material Cycles and Waste Management, in press.

京都大学	博士（工学）	氏名	船 附 淳 志
論文題目	Development of Forensic Identification Method with X-Ray Absorption Fine Structure Analysis (X 線吸収微細構造分析を活用した法科学鑑定手法の開発)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、複雑化している工業製品やそれらが廃棄された後の廃棄物に起因する事件や事故を解決するために、法科学鑑定手法の高度化を目指して、従来から確立されている分析手法と、法科学分野では適用例がほとんどない X 線吸収微細構造(XAFS : X-ray Absorption Fine Structure)分析を組み合わせることで、工業製品である自動車窓ガラス及びタイヤゴム、産業廃棄物であるごみ熱処理残さ及び下水汚泥焼却灰を対象として、鑑定手法の高度化を試みたものである。本論文は 6 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、我が国の刑法事犯、交通事件事故、産業廃棄物事犯の情勢の変化と現状並びに司法制度改革について述べ、こうした中で警察行政の鑑定部門である法科学分野が担う役割、課題また実際の鑑定例、XAFS の原理等について説明している。</p> <p>第 2 章は、交通事故等で遺留された自動車窓ガラス片からのメーカー推定手法の確立を行っている。従来から用いられている屈折率分析及び蛍光 X 線分析（XRF : X-Ray Fluorescence analysis）と、これらと分析原理の異なる XAFS を用いて検討している。識別能力を比較したところ、XRF が最もメーカー識別能力が高かった。一方、屈折率分析、XAFS は識別能力はやや劣るが、相補的な分析として行うことが望ましく、具体的な推定手順として、まず XRF と屈折率分析を行い、主要元素の濃度を確認し、その後 XAFS を行い広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルとその詳細解析からメーカーを識別する手順を提案した。</p> <p>第 3 章は、タイヤゴムの異同識別鑑定手法の高度化について検討している。ゴムに含まれる硫黄をターゲットとする XAFS と熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（Py-GC/MS）による自動車タイヤゴムの異同識別手法を比較検討した。実験の結果、Py-GC/MS ではゴムの主要ポリマーの熱分解モノマー、1,3-ブタジエン、イソプレン、スチレンの強度を基に試料間の識別が可能であった。XAFS から、ゴム中硫黄はスルフィド結合状態と硫酸塩状態の 2 つが主要な状態であることが明らかになり、これらの比率を基に異同識別が可能であることを示した。Py-GC/MS では全ての試料組み合わせにおいて識別可能だった。XAFS は Py-GC/MS より識別能力が劣るものの、非破壊であり、実際の鑑定では最初の選択肢とするのが合理的であると考えられた。新たなゴムの異同識別鑑定手法としては、まず、非破壊分析である XAFS を行い、硫黄の X 線吸収端構造（XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure）から試料間で識別ができない場合、必要に応じて Py-GC/MS を行う手順を提案した。</p> <p>第 4 章は、有害廃棄物の一つであるごみ焼却飛灰中カドミウム及び鉛について逐次抽出法及び XAFS による化学形態分析手法を検討している。また、これらの実験データを基に熱力学平衡計算によるシミュレーションを用いた化学形態の推定を加え、考察している。XANES 分析から、飛灰中のカドミウムは主に CdCl_2 が主要な形態である</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	船 附 淳 志
<p>ことを示した。一方で鉛は、PbCl_2、PbSiO_3、PbO、$\text{PbO}(\text{OH})_2$が主要な形態であった。逐次抽出法を適用した場合の再沈殿に関する問題を XANES 及び熱力学平衡計算より検討し、本法を用いた化学形態推定時の考慮事項を抽出した。また、XAFS による分析の適用限界についても言及した。</p> <p>第5章は、建設資材や肥料としてのリサイクルがなされている下水汚泥焼却灰及びその不溶化処理物に含まれるヒ素の詳細な化学形態推定を行っている。まず、下水汚泥焼却灰に対して、消石灰混合または硫酸鉄混合による不溶化処理を行い、その不溶化処理物について、XAFS 及びイオンクロマトグラフィー-高周波誘導結合プラズマ質量分析計（IC-ICP-MS）によるヒ素の詳細な化学状態の情報を得た。さらに、これらデータを基に熱力学平衡計算によるシミュレーションを行い、化学形態を推定した。実験の結果、30 mg kg^{-1}程度の微量のヒ素についても XAFS 及び IC-ICP-MS によって、化学状態を定量的に推定可能であった。下水汚泥焼却灰及びその不溶化処理物に含まれるヒ素は 5 価が主要な化学状態であった。熱力学平衡計算による化学形態推定から、消石灰による不溶化処理ではヒ素はカルシウム塩（$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$）を形成することを示した。また、硫酸鉄による処理では、ヒ素は鉄の水酸化物に吸着されて不溶化することを示した。いずれの不溶化処理物についても、pH、温度、酸化還元雰囲気など環境の変化で溶出する可能性があり、リサイクル物の長期的な利用で問題が生じる可能性があることを指摘した。</p> <p>第6章は、総括であり、本論文で得られた成果について要約している。各分野の研究結果を俯瞰的に比較、統合して、本研究で取り扱った試料の鑑定をする際に推奨される手法を検討、提案した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、複雑化している工業製品やそれらが廃棄された後の廃棄物に起因する事件や事故を解決するために、従来から確立され用いられている各種分析手法と、法科学分野では適用例のない X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を組み合わせることにより、鑑定手法の高度化を図ったものである。試料としては、工業製品である自動車窓ガラス及びタイヤゴム、非工業製品の廃棄物である都市ごみ熱処理残さ及び下水汚泥焼却灰を対象として、手法の検討が行われた。得られた主な成果は以下のとおりである。

工業製品である自動車窓ガラスについて屈折率分析、蛍光 X 線分析、XAFS を併用することで、試料からメーカーを推定することが可能な手法を確立した。タイヤゴムについては、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析と XAFS を併用することで、試料間の識別を可能とした。特に XAFS によってこれまでは困難であった非破壊でのゴムの異同識別を可能とした。このことから従来では困難であった同種の工業製品間の識別も可能となることが考えられる。

非工業製品の廃棄物であるごみ焼却残渣や下水汚泥焼却灰処理物中の有害金属元素の化学形態推定においては、XAFS と逐次抽出法を中心とした推定手法を検討しており、XAFS を適用することにより、破壊分析では得られない詳細な情報を得ることが可能であることを明らかにするとともに、それぞれの手法の適用限界を明らかにしている。また、熱力学平衡計算との組み合わせにより、より確度の高い化学形態推定が可能であることを示した。

以上の結果は、實際上、複雑化している工業製品やそれらが廃棄された後の廃棄物に起因する事件や事故を解決するために、X 線吸収微細構造分析を取り入れて、他の分析手法と組み合わせて行う手法が十分有効であることを示すものであり、近年、複雑化する警察事案の解決と、物証による事案の立証に大きく貢献するものと判断される。また、学術上においても工業製品の製造技術や環境汚染物質分析、環境修復技術、リスク評価技術における波及効果が期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 9 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。